



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 0 年 4 月 2 0 日

出 願 番 号

Application Number:

特願 2 0 0 0 - 1 1 9 8 6 1

出 願 人

Applicant (s):

株式会社東芝
株式会社荏原製作所

2 0 0 1 年 2 月 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特 2 0 0 1 - 3 0 0 6 0 7 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 EB2245P
【提出日】 平成12年 4月20日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C25D 03/00
C25F 03/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝
横浜事業所内

【氏名】 松田 哲朗

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝
横浜事業所内

【氏名】 金子 尚史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
所内

【氏名】 三島 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
所内

【氏名】 牧野 夏木

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
所内

【氏名】 国沢 淳次

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
所内

【氏名】 井上 裕章

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
所内

【氏名】 木村 憲雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
所内

【氏名】 小田垣 美津子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
所内

【氏名】 辻村 学

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代表者】 西室 泰三

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社 荏原製作所

【代表者】 前田 滋

【代理人】

【識別番号】 100091498

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 勇

【選任した代理人】

【識別番号】 100092406

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀田 信太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026996

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9112447

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解処理方法及びその装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極と陰極の一方の電極との接点を持つ被処理基板と該被処理基板に対峙させた他方の電極との間に満たした電解液の少なくとも一部に、該電解液の電気伝導率より小さい電気伝導率の高抵抗構造体を設けて被処理基板表面の電解処理を行うことを特徴とする電解処理方法。

【請求項 2】 前記高抵抗構造体は、その等価回路における抵抗が、被処理基板の表面に形成された導電層の前記電極との接点と該接点から電氣的に最も離れた部分との間の等価回路における抵抗より高くなるように構成されていることを特徴とする請求項 1 記載の電解処理方法。

【請求項 3】 陽極と陰極の一方の電極との接点を持つ被処理基板と該被処理基板に対峙させた他方の電極との間に電解液を満たして被処理基板の電解処理を行う電解処理装置において、

前記電解液の少なくとも一部に、該電解液の電気伝導率より小さい電気伝導率の高抵抗構造体を設けたことを特徴とする電解処理装置。

【請求項 4】 前記高抵抗構造体は、その等価回路における抵抗が、被処理基板の表面に形成された導電層の前記電極との接点と該接点から電氣的に最も離れた部分との間の等価回路における抵抗より高くなるように構成されていることを特徴とする請求項 3 記載の電解処理装置。

【請求項 5】 前記高抵抗構造体は、内部に電解液を含有した多孔質物質で構成されていることを特徴とする請求項 3 記載の電解処理装置。

【請求項 6】 前記多孔質物質は、多孔質セラミックスであることを特徴とする請求項 5 記載の電解処理装置。

【請求項 7】 前記高抵抗構造体は、前記電解液とは異なる他の電解液を 2 枚の隔膜に挟まれた領域に満たして構成されていることを特徴とする請求項 3 記載の電解処理装置。

【請求項 8】 前記高抵抗構造体は、該高抵抗構造体を挟んで前記電解液を複数に分割するように設けられていることを特徴とする請求項 3 記載の電解処理

装置。

【請求項 9】 前記高抵抗構造体は、該高抵抗構造体を挟んで複数に分割された各電解液中の一部のイオンのみを交換する隔壁の機能を有することを特徴とする請求項 8 記載の電解処理装置。

【請求項 10】 前記高抵抗構造体は、該高抵抗構造体を挟んで複数に分割された各電解液中の気体分子の透過を妨げる隔壁の機能を有することを特徴とする請求項 8 記載の電解処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、被処理基板の表面にめっきやエッチング等の電解処理を施す電解処理方法およびその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

電解処理、特に電解めっきは、金属膜の形成方法として広く利用されている。近年、例えば、銅の多層配線用の電解銅めっきや、バンプ形成用の電解金めっきなど、半導体産業などでもその有効性（安価、孔埋め特性など）が注目され利用されつつある。

【0003】

図 7 は、いわゆるフェイスダウン方式を採用して半導体ウエハ等の被処理基板（以下、基板という）の表面に電解めっきを施すめっき装置の従来の一般的な構成を示すもので、このめっき装置は、上方に開口し内部にめっき液 100 を保持する円筒状のめっき槽 102 と、基板 W を着脱自在に下向きに保持して該基板 W をめっき槽 102 の上端開口部を塞ぐ位置に配置する基板保持部 104 とを有している。めっき槽 102 の内部には、めっき液 100 中に浸漬されて陽極電極となる平板状の陽極板 106 が水平に配置されている。一方、基板 W の下面（めっき面）には導電層 S が形成され、この導電層 S は、その周縁部に陰極電極との接点を有している。

【0004】

前記めっき槽 1 0 2 の底部中央には、上方に向けためっき液の噴流を形成するめっき液噴射管 1 0 8 が接続され、めっき槽 1 0 2 の上部外側には、めっき液受け 1 1 0 が配置されている。

【 0 0 0 5 】

これにより、めっき槽 1 0 2 の上部に基板 W を基板保持部 1 0 4 で下向きに保持して配置し、めっき液 1 0 0 をめっき槽 1 0 2 の底部から上方に噴出させて、基板 W の下面（めっき面）にめっき液 1 0 0 の噴流を当てつつ、陽極板 1 0 6 （陽極電極）と基板 W の導電層 S （陰極電極）の間にめっき電源 1 1 2 から所定の電圧を印加することで、基板 W の下面にめっき膜を形成するようにしている。この時、めっき槽 1 0 2 をオーバーフローしためっき液 1 0 0 は、めっき液受け 1 1 0 から回収される。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

ここで、L S I 用のウェハや液晶基板は、年々大面積となる傾向にあり、これに伴って、基板の表面に形成されるめっき膜の膜厚のバラツキが問題となっていてきている。つまり、基板に陰極電位を与えるために、基板に予め形成した導電層の周縁部に電極との接点を設けているが、基板の面積が大きくなると、基板の周辺の接点から基板中央までの導電層の電気抵抗が大きくなり、基板面内で電位差が生じてめっき速度に差が出て、めっき膜の膜厚のバラツキに繋がってしまう。

【 0 0 0 7 】

すなわち、図 8 は、直径 2 0 0 m m のシリコン基板上に、3 0 n m、8 0 n m 及び 1 5 0 n m の膜厚の導電層（銅薄膜）を形成し、図 7 に示すような従来の一般的なめっき装置を使用して電解銅めっきを行った場合の基板面内における銅めっき膜の膜厚分布を示す図である。図 9 は、直径が 1 0 0 m m、2 0 0 m m 及び 3 0 0 m m のシリコン基板上に膜厚 1 0 0 n m の導電層（銅薄膜）を形成し、前記と同様にして電解銅めっきを行った場合の基板面内における銅めっき膜の膜厚分布を示す図である。図 7 及び図 8 から明らかなように、導電層が薄い場合や、基板直径が大きい場合には、電解めっきによって形成される銅めっき膜の膜厚の分布のバラツキが大きくなり、著しい場合は基板の中央付近で全く銅膜が形成さ

れないことが起こる。

【 0 0 0 8 】

この現象を、電気化学的に説明すると以下ようになる。

図 1 0 は、図 7 に示す従来の一般的な電解めっき装置の電氣的等価回路図を示す。つまり、共にめっき液 1 0 0 中に没した陽極板 1 0 6（陽極電極）と基板 W の導電層 S（陰極電極）の間にめっき電源 1 1 2 から所定の電圧を印加して、導電層 S の表面にめっき膜を形成すると、この回路中には、以下のような抵抗成分が存在する。

R 1 : 電源－陽極間の電源線抵抗および各種接触抵抗

R 2 : 陽極における分極抵抗

R 3 : めっき液抵抗

R 4 : 陰極（めっき表面）における分極抵抗

R 5 : 導電層の抵抗

R 6 : 陰極電位導入接点－電源間の電源線抵抗および各種接触抵抗

【 0 0 0 9 】

図 1 0 から明らかなように、導電層 S の抵抗 R 5 が他の電気抵抗 R 1 ～ R 4 及び R 6 に比して大きくなると、この導電層 S の抵抗 R 5 の両端に生じる電位差が大きくなり、それに伴ってめっき電流に差が生じる。このように、陰極導入接点から遠い位置ではめっきの膜成長速度が低下してしまい、導電層 S の膜厚が薄いと抵抗 R 5 が更に大きくなって、この現象が顕著に現れてしまう。さらに、この事実、基板の面内で電流密度が異なることを意味し、めっきの特性自体（めっき膜の抵抗率、純度、埋込特性など）が面内で均一とならない。

【 0 0 1 0 】

なお、基板が陽極になる電解エッチングにおいても、電流方向が反対となるだけで同様の問題が生じる。例えば、大口径ウェハの製造プロセスでは、ウェハの中央部のエッチング速度が周縁部に比して遅くなる。

【 0 0 1 1 】

これらの問題を回避する方法としては、導電層の厚さを厚くしたり電気導電率を小さくすることが考えられる。しかし、基板はめっき以外の製造工程でも様々

な制約を受けるばかりでなく、例えば、微細パターン上にスパッタ法で厚い導電層を形成するとパターン内部にボイドが発生し易くなってしまうため、容易に導電層の厚みを厚くしたり導電層の膜種を変更することはできない。

【0012】

また、陰極電位導入用の接点を基板の一面に配置すれば、基板面内における電位差を小さくすることが可能であるが、電気接点とした部位はLSIとして使用できないなど現実的でない。更に、めっき液の抵抗値（図10中の抵抗R3、R2またはR4）を高くすることも有効であるが、めっき液の電解質を変更することはめっき特性全体の変更を意味し、例えば、めっきする金属イオン濃度を下げればめっき速度を十分高くとれないなどの制約が出てくる。

【0013】

以上のように、基板の周辺部に接点を設け、基板表面の導電層を用いて電解めっきを行う工程においては、基板のサイズが大きくなるとめっき膜厚が基板の面内で大きく異なってしまうという問題が発生し、被処理基板面内の膜厚及びプロセスの均一化が重要な半導体工業においては、特にこの問題が大きな制約となっている。

【0014】

本発明は上記に鑑みて為されたもので、導電層の厚みや膜種、めっき液の電解質等を変更することなく、基板面内における均一な電解処理を行えるようにした電解処理装置及びその方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は、陽極と陰極の一方の電極との接点を持つ被処理基板と該被処理基板に対峙させた他方の電極との間に満たした電解液の少なくとも一部に、該電解液の電気伝導率より小さい電気伝導率の高抵抗構造体を設けて被処理基板表面の電解処理を行うことを特徴とする電解処理方法である。

【0016】

これにより、電解液中に没した陽極と陰極との間の電気抵抗を高抵抗構造体を介して電解液のみからなる場合よりも高くして、被処理基板表面の電気抵抗によ

る電流密度の面内差を小さくすることができる。ここで、被処理基板を陰極の接点に接触させることで電解めっきを、被処理基板を陽極の接点に接触させることで電解エッチングを行うことができる。

【 0 0 1 7 】

請求項 2 に記載の発明は、前記高抵抗構造体は、その等価回路における抵抗が、被処理基板の表面に形成された導電層の前記電極との接点と該接点から電氣的に最も離れた部分との間の等価回路における抵抗より高くなるように構成されていることを特徴とする請求項 1 記載の電解処理方法である。これにより、被処理基板に形成された導電層の電気抵抗による電流密度の面内差を更に小さくすることができる。

【 0 0 1 8 】

請求項 3 に記載の発明は、陽極と陰極の一方の電極との接点を持つ被処理基板と該被処理基板に対峙させた他方の電極との間に電解液を満たして被処理基板の電解処理を行う電解処理装置において、前記電解液の少なくとも一部に、該電解液の電気伝導率より小さい電気伝導率の高抵抗構造体を設けたことを特徴とする電解処理装置である。

【 0 0 1 9 】

請求項 4 に記載の発明は、前記高抵抗構造体は、その等価回路における抵抗が、被処理基板の表面に形成された導電層の前記電極との接点と該接点から電氣的に最も離れた部分との間の等価回路における抵抗より高くなるように構成されていることを特徴とする請求項 3 記載の電解処理装置である。

【 0 0 2 0 】

請求項 5 に記載の発明は、前記高抵抗構造体は、内部に電解液を含有した多孔質物質で構成されていることを特徴とする請求項 3 記載の電解処理装置である。

これにより、多孔質物質の内部に複雑に入り込んで、薄い構造体にも関わらず、実効的には厚さ方向にかなり長い経路を辿る電解液を介して、高抵抗構造体としての電気抵抗を増大させることができる。

【 0 0 2 1 】

請求項 6 に記載の発明は、前記多孔質物質は、多孔質セラミックスであること

を特徴とする請求項 5 記載の電解処理装置である。このセラミックスとしては、アルミナ、SiC、ムライト、ジルコニア、チタニア、コージライト等が挙げられる。また、安定してめっき液を保持するため、親水性材料であることが好ましい。例えば、アルミナ系セラミックスにあっては、ポア径 10～300 μ m、気孔率 20～60%、厚み 0.2～200 mm、好ましくは 2～50 mm 程度のものが使用される。

【0022】

請求項 7 に記載の発明は、前記高抵抗構造体は、前記電解液とは異なる他の電解液を 2 枚の隔膜に挟まれた領域に満たして構成されていることを特徴とする請求項 3 記載の電解処理装置である。これにより、2 枚の隔膜に挟まれた領域に満たされ高抵抗構造体を構成する電解液（電解質）をめっき処理自体に関係なく任意に選定することで、高抵抗構造体の電気伝導率の設定が容易となる。

【0023】

請求項 8 に記載の発明は、前記高抵抗構造体は、該高抵抗構造体を挟んで前記電解液を複数に分割するように設けられていることを特徴とする請求項 3 記載の電解処理装置である。これにより、電解液を複数用いたり、一方の電極の汚染や反応が他方の電極に影響を及ぼさないようにすることができる。

【0024】

請求項 9 に記載の発明は、前記高抵抗構造体は、該高抵抗構造体を挟んで複数に分割された各電解液中の一部のイオンのみを交換する隔壁の機能を有することを特徴とする請求項 8 記載の電解処理装置である。これにより、例えば陽極から発生する一価の銅イオンを高抵抗構造体で捕獲することで、ブラックフィルムと呼ばれるにかわ質の黒色膜を陽極に形成する必要をなくすることができる。

【0025】

請求項 10 に記載の発明は、前記高抵抗構造体は、該高抵抗構造体を挟んで複数に分割された各電解液中の気体分子の透過を妨げる隔壁の機能を有することを特徴とする請求項 8 記載の電解処理装置である。これにより、例えば陽極表面で多量に発生した酸素ガスが被処理基板の表面に到達しないようにして、めっき膜の一部が欠落するなどの不良の発生を防止することができる。

【 0 0 2 6 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

図 1 は、本発明の第 1 の実施の形態の電解めっき装置に適用した電解処理装置の要部概要図を示し、図 2 は、その電氣的等価回路図を示す。これは、直径 2 0 0 m m のシリコン基板（以下、基板という）を、いわゆるフェイスダウン方式で保持して、この表面（下面）に銅めっきを施すようにしたもので、この基板 W の下面（めっき面）には、導電層（シード層）S としてのスパッタ銅の薄膜が、例えば 1 0 0 n m の膜厚で形成されている。

【 0 0 2 7 】

このめっき装置には、例えば硫酸銅をベースとしためっき液 1 0 を保持する上方に開口したカップ状のめっき槽 1 2 が備えられ、このめっき槽 1 2 の底部には、例えば直径 3 0 m m の中央孔 1 4 a を有するドーナツ形状の陽極板 1 4 が設置されている。この陽極板 1 4 の材質は、例えば磷を 0 . 0 4 重量パーセント含む銅である。めっき槽 1 2 の周囲には、このめっき槽 1 2 の上部からオーバーフローしためっき液 1 0 を回収するめっき液受け 1 6 が配置されている。

【 0 0 2 8 】

基板 W の周辺部に位置して、めっき槽 1 2 の上方には、基板 W の下面周縁部に圧接して、ここからのめっき液 1 0 の流出を阻止するリップシール 1 8 と、このリップシール 1 8 の外方に位置し基板 W と接触して該基板 W に陰極電位を導入する接点 2 0 が設けられている。

【 0 0 2 9 】

めっき槽 1 2 の内部には、陽極板 1 4 と基板 W との間に位置して、めっき液 1 0 の電気伝導率より小さい電気伝導率の高抵抗構造体 2 2 が配置されている。この高抵抗構造体 2 2 は、この例では、例えば気孔率 3 0 %、平均ボア径 1 0 0 μ m で厚さ T_1 が 2 0 m m のアルミナ製の多孔質セラミックス板 2 4 の内部にめっき液 1 0 を含有させることで構成されている。即ち、多孔質セラミックス板 2 4 自体は絶縁体であるが、この内部にめっき液 1 0 を複雑に入り込ませ、厚さ方向にかなり長い経路を辿らせることで高抵抗構造体 2 2 が構成されている。この多

孔質セラミックス板 24 の陽極板 14 の中央孔 14 a に対向する位置には、例えば直径 1 mm の貫通孔 24 a が 5 mm ピッチで複数個設けられている。なお、多孔質セラミックス板 24 は、陽極板 14 に密着していても良く、また逆に基板 W に密着していても良い。

【0030】

これにより、めっき槽 12 の上部に基板 W を下向きに配置し、めっき液 10 をめっき槽 12 の底部から陽極板 14 の中央孔 14 a 及び多孔質セラミックス板 24 の貫通孔 24 a を通過させて上方に噴出させ、基板 W の下面（めっき面）にめっき液 10 の噴流を当てつつ、陽極板 14（陽極電極）と基板 W の導電層 S（陰極電極）の間にめっき電源 26 から所定の電圧を印加することで、基板 W の下面にめっき膜が形成される。この時、めっき槽 12 をオーバーフローしためっき液 10 は、めっき液受け 16 から回収される。

【0031】

この実施の形態のめっき装置を使用し、電流密度を 20 mA/cm^2 に、陽極板 14 の上面と基板 W の下面との距離 L を 50 mm にそれぞれ設定して銅の電解めっきを行ったところ、多孔質セラミックス板 24 を設置する前に較べてめっきに必要な電源電圧が約 2 V 上昇した。これは、多孔質セラミックス板 24 がめっき液 10 より電気伝導率の小さい抵抗体として機能したことによる。

【0032】

つまり、めっき槽 12 の断面積は約 300 cm^2 であるので、高抵抗構造体 22 の抵抗は、約 0.333Ω となり、図 2 に示す等価回路において、この高抵抗構造体 22 によって発生した抵抗 R_p が新たな抵抗として加わることになる。なお、図 2 において、抵抗 $R_1 \sim R_5$ は、図 10 に示す抵抗 $R_1 \sim R_5$ と同じ抵抗を示している。

【0033】

このように高抵抗構造体 22 によって大きな抵抗 R_p が発生すると、基板の中央部における抵抗と周辺部における抵抗の比、すなわち $(R_2 + R_p + R_3 + R_4) / (R_2 + R_p + R_3 + R_4 + R_5)$ は 1 に近づき、導電層の抵抗 R_5 の影響は無視できる程度になり、基板 W の表面の電気抵抗による電流密度の面内差が

小さくなって、めっき膜の面内均一性が向上する。

【0034】

図3は、前述のように、多孔質セラミックス板24からなる高抵抗構造体22を設置しためっき装置（本実施形態例）と、設置しなかっためっき装置（従来例）を使用して、基板Wの表面に銅めっきを施した時の基板面内におけるめっき膜の膜厚分布を示す。この図3から、この実施の形態のめっき装置にあっては、基板中央部分の薄膜化現象が起こらず、均一にめっきがされていることが判る。

【0035】

一方、めっき液の比抵抗は約 $5.5 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、めっき槽12の断面積は約 300 cm^2 であるので、基板Wと陽極板14との距離を離すことで同様の効果、即ちめっき液10で約 0.333Ω の抵抗を得ようとする、約 18 cm 余計に離す必要があり、これでは装置サイズ的大型化に繋がってしまう。

【0036】

なお、この実施の形態では、アルミナ製多孔質セラミックス板で高抵抗構造体を構成した例を示しているが、他の材質の炭化シリコンセラミックスなどでも同様の効果が得られることが確認されている。また、気孔率やポア径、気孔の屈曲率等は目的に応じて適宜選択可能である。例えば、この実施の形態では、多孔質セラミックス板に 1 mm の貫通孔を開けてめっき液の循環を促したが、気孔径が大きい場合は不要となる。

【0037】

また、塩化ビニールを繊維状に束ね、これを互いに溶着させたものを用いれば厚み方向に直線的に貫通した孔を多量に持つプレートを得ることができ、このようなプレートで高抵抗構造体を構成しても、ポリビニールアルコールなどの発泡体やテフロン（商標名）などの繊維を織布や不織布の形態に整形したものを用いて高抵抗構造体を構成しても良い。更に、これらや導体と絶縁体、或いは導体同士とを組み合わせた複合体でも同様の効果が得られる。

【0038】

これらの高抵抗構造体は、いずれもめっき装置に組み込む前に適宜前処理を施すことができる。特に、酸洗い、脱脂、めっき液あるいはめっき液中の成分で

の供洗い等が有効である。高抵抗構造体の厚みや形状は、本発明の主旨を逸脱しない限り適宜変化できることは勿論である。

【 0 0 3 9 】

また、この実施の形態では、電解めっきについて説明したが、電流方向を逆転させれば、つまり、この装置をそのまま用い、電源の極性を反転させることで電解エッチングが可能であり、この場合、エッチングの均一性を向上させることができる。LSIにおける銅配線用のめっきプロセスでは、めっきプロセスの前後に逆電解をかけて電解エッチングを行うことが知られており、例えば、この装置を使用し、 20 mA/cm^2 の電流密度で7.5秒めっきを施して、50 nmの銅めっき膜を形成し、電源の極性を反転させ、 5 mA/cm^2 の電流密度で20秒エッチングを施して、33 nmの銅めっき膜をエッチングし、しかる後、最終めっきを施すことで、均一にエッチングが行われて埋込み特性が向上することが確かめられている。

【 0 0 4 0 】

図4は、本発明の第2の実施の形態の電解めっきに適用した電解処理装置を示すものである。このめっき装置は、いわゆるフェイスアップ方式を採用したもので、基板Wは上向きに基板載せ台30上に載置されており、基板Wの周辺に位置して、例えばバイトンゴム製のリップシール34と、このリップシール34の外方に位置し基板Wの導電層Sと接触して該基板Wに陰極電位を導入する接点36が設けられている。このリップシール34は、例えば10 mmの高さを持って、めっき液10を保持できるようになっている。

【 0 0 4 1 】

基板載せ台30の上方に保持具32が配置され、この保持具32に陽極板38と高抵抗構造体40を構成する多孔質セラミックス板42が所定間隔離間して保持固定されている。この多孔質セラミックス板42は、この例では、例えば気孔率20%、平均ポア径 $50\text{ }\mu\text{m}$ で厚さ T_2 が10 mmのSiC製で、内部にめっき液10を含有させることで高抵抗構造体40を構成するようになっている。また、陽極板38は、保持具32と多孔質セラミックス板42により完全に被覆された構造となっている。なお、多孔質セラミックス板42は、めっき液の蓄えら

れた別の槽（図示せず）で予めめっき液を含浸させておくことが望ましい。

【0042】

そして、基板Wの上面と多孔質セラミックス板42の下面との間に、隙間 S_1 を約2mmに設定した第1めっき室44が、多孔質セラミックス板42の上面と陽極板38の下面と間に、隙間 S_2 を約1.5mmに設定した第2めっき室46がそれぞれ設けられており、これらの各めっき室44、46には、めっき液10が導入される。このめっき液10の導入方法としては、リップシール34と多孔質セラミックス板42の端面との隙間から導入したり、陽極板38に設けた貫通孔を介して多孔質セラミックス板42の裏側（上部）に加圧しためっき液10を導入するなどの方法が採られる。

【0043】

なお、この実施の形態において、電解めっき中に基板Wと基板載せ台30、若しくは、陽極板38と多孔質セラミックス板42を回転させるようにしても良い。

【0044】

この実施の形態のめっき装置を使用して基板Wの上面（めっき面）に銅めっきを施し、この銅めっき膜の膜厚を調べたところ、多孔質セラミックス板42から構成される高抵抗構造体40を設けることで、前記実施の形態と同様に膜厚の面内均一性が向上することが確かめられている。

【0045】

この実施の形態にあつては、陽極板38を多孔質セラミックス板42と保持具32により完全に被覆し、陽極板38と多孔質セラミックス板42との間にめっき液10が満たされる構造となっているが、このように構成するとともに、多孔質セラミックス板42の気孔率や屈曲率、ポア径などを適宜選択することで、従来にはない新たな効果を得ることができる。

【0046】

この実施の形態の電解めっき装置を使用して、300秒間（2 μ m）のめっき処理を行った際のめっき液10中の銅イオン濃度変化を図5に示す。図5中、領域Aは、多孔質セラミックス板42と基板Wとの間のめっき室44内のめっき液

10に関するデータで、領域Bは、陽極板38と多孔質セラミックス板42との間のめっき室46内のめっき液10に関するデータである。

【0047】

図5より明らかなように、領域Aではめっき進行に従い銅イオン濃度は低下する。この低下率は、めっきにより基板表面で消費された銅イオンの理論値と一致する。一方、領域Bでは逆に銅イオン濃度が上昇しており、この上昇率は陽極板で発生した銅イオンの理論値と一致する。

【0048】

以上の事実から、多孔質セラミックス板42を挟む領域A（めっき室44）と領域B（めっき室46）の間では、銅イオン交換がほとんど起きておらず、多孔質セラミックス板42は、隔膜的な振る舞いをしていることが判る。このことは、言い換えれば陽極側で起こる反応は、基板側に影響を及ぼさないということである。

【0049】

また、通常、銅の電解めっきに際しては、陽極に特殊な配慮をする必要がある。第1に、陽極から発生する一価の銅イオンを捕獲するために陽極表面に「ブラックフィルム」と呼ばれるにかわ質の黒色膜を形成する必要から、陽極材料に含燐銅を用いることである。この黒色膜は、銅、燐、塩素などの複合物と言われているが、二価銅イオンのみをめっき液中に送り込み、めっき表面の異常析出などの原因になる一価銅イオンを捕獲する働きをする。

【0050】

この実施の形態のめっき装置によれば、図5から明らかなように、多孔質セラミックス板42の上下での銅イオン交換が起きないことから、このような配慮は不要となる。また、銅の陽極板38がめっきと共に電解消耗しその表面が欠落することもあるが、この欠落物は多孔質セラミックス板42で捕獲され、基板Wのめっき表面に付着することもない。更に、陽極に溶解性の銅陽極を使う代わりに、不溶解性の陽極、例えばチタニウム表面に酸化イリジウムを被覆したものをを用いることもできる。この場合、陽極表面では多量の酸素ガスが発生するが、この酸素ガスも基板表面に到達しないようにすることで、めっき膜の一部が欠落する

などの不良の発生を無くすることができる。

【0051】

このように、適当な物質を電気伝導率の小さい物質としてめっき液中に導入し、なおかつ陽極と陰極を分離するように一様に配置することで、隔膜効果を得るようにすることもできる。

【0052】

図6は、本発明の第3の実施の形態の金の電解めっき装置に適用した電解処理装置を示すもので、このめっき装置は、箱形のめっき槽50を有し、このめっき槽50の一方の開口端は、例えばチタニウム母材に酸化イリジウムをコーティングした不溶解性の陽極板52で閉塞され、他方の開口端は、基板Wをめっき槽50側に保持した蓋体54で閉閉自在に閉塞されるようになっている。また、めっき槽50の蓋体54側端部には、基板Wに圧接して、ここからのめっき液10の流出を阻止するリップシール56と、このリップシール56の外方に位置し基板Wの導電層Sと接触して該基板Wに陰極電位を導入する接点58が設けられている。

【0053】

めっき槽50の内部には、基板Wと陽極板52とを仕切るように2枚の隔膜60a、60bが予めめっき槽50に設けられたメッシュ62a、62bによって保持されて配置されている。この隔膜60a、60bとしては、強酸性カチオン交換膜、例えばトクヤマ製CMSやデュポン社製N-350などが利用される。

【0054】

これにより、めっき槽50の内部に、基板Wに面するめっき室64、陽極板52に面する電解液室66、及び隔膜60a、60bで挟まれた高抵抗電解液室68が区画形成されている。更に、これらの各室64、66、68には、個別の液循環経路が設けられている。

【0055】

そして、めっき室64には、例えばシアン化金カリウムをベースとしためっき液70を、電解液室66には、例えば硫酸水溶液(80g/l)からなる電解液(めっき液)72をそれぞれ導入し、例えば毎分20lで循環させる。また、高

抵抗電解液室 6 8 には、めっき処理による制約を受けることなく、例えば希硫酸水溶液 (1 0 g / l) からなる電気伝導率の小さい高抵抗電解液 7 4 を導入し、これによって、ここに高抵抗構造体 7 6 を構成するようになっている。

【 0 0 5 6 】

このように、2 枚の隔膜 6 0 a, 6 0 b で区画した高抵抗電解液室 6 8 内に希硫酸水溶液等の高抵抗電解液 7 4 を満たして構成した高抵抗構造体 7 6 を、めっき液 7 0, 7 2 中に介在させることで、系全体のめっき抵抗を上げ、導電層の抵抗による基板面内の金めっき膜の膜厚分布を大幅に低減することができる。しかも、この例では、希硫酸液の濃度を变化させることでめっき系の抵抗値を任意に選定して、めっきの種類、基板の状況などに応じて適宜めっき条件を变化させることができる。

【 0 0 5 7 】

このめっき装置は、基板 W を蓋体 5 4 で保持して該蓋体 5 4 を閉め、めっき室 6 4 にめっき液 7 0 を、電解液室 6 6 に電解液 (めっき液) 7 2 をそれぞれ導入し循環させ、かつ高抵抗電解液室 6 8 に高抵抗電解液 7 4 を満たした状態で、外部電源 (図示せず) より陽極板 5 2 と基板 W 上の導電層 S にめっき電流を流すことでめっき膜を形成するのであり、陽極板 5 2 の表面に発生する酸素ガス 7 8 は、電解液 (めっき液) 7 2 と共に外部に排出される。

【 0 0 5 8 】

なお、この実施の形態にあっても、陽極板と基板との距離を非常に大きくしてめっき液自体の電気抵抗を高くすることで、同様の効果を得ることが可能であるが、これでは、装置が巨大化するばかりでなく、高価な金めっき用のシアン化金カリウムを膨大に使用しなくてはならず、工業的不利益が大きくなる。

以上の実施例においては、円盤形状の基板を被処理基板としているが、必ずしも円盤状である必要はなく、例えば矩形でも良いことは言うまでもない。

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、電解液中に没した陽極と陰極との間の電気抵抗を高抵抗構造体を介して電解液のみからなる場合よりも高くして、被処

理基板表面の電気抵抗による電流密度の面内差を小さくすることができ、これによって、電解処理による被処理基板の面内均一性をより高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施の形態の電解めっき装置に適用した電解処理装置の要部概要図である。

【図 2】

図 1 の電氣的等価回路図である。

【図 3】

図 1 に示すめっき装置と従来のめっき装置でめっきを施した時の基板面内におけるめっき膜の膜厚分布を示す図である。

【図 4】

本発明の第 2 の実施の形態の電解めっき装置に適用した電解処理装置の要部概要図である。

【図 5】

図 4 に示すめっき装置を使用してめっき処理を行った時の領域 A と領域 B におけるめっき液の銅イオン濃度の変化を示すグラフである。

【図 6】

本発明の第 3 の実施の形態の電解めっき装置に適用した電解処理装置の要部概要図である。

【図 7】

従来のめっき装置の概要図である。

【図 8】

従来のめっき装置を使用して異なる膜厚の導電層を形成した基板に銅の電解めっきを施した時の基板面内におけるめっき膜の膜厚分布を示す図である。

【図 9】

同じく、異なる大きさの基板に銅の電解めっきを施した時の基板面内におけるめっき膜の膜厚分布を示す図である。

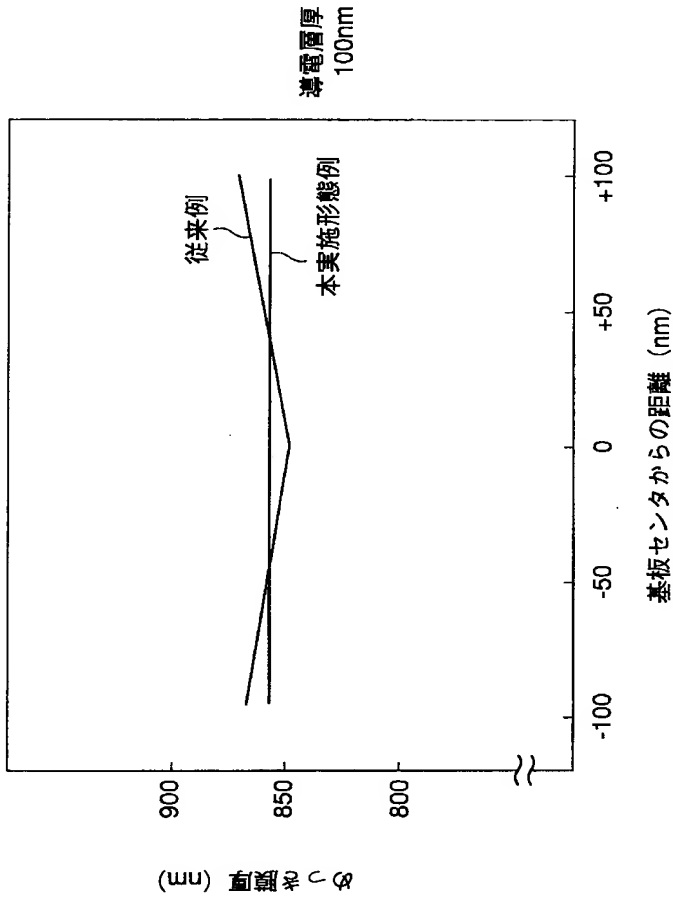
【図 1 0】

図 7 に示すめっき装置の電氣的等価回路図である。

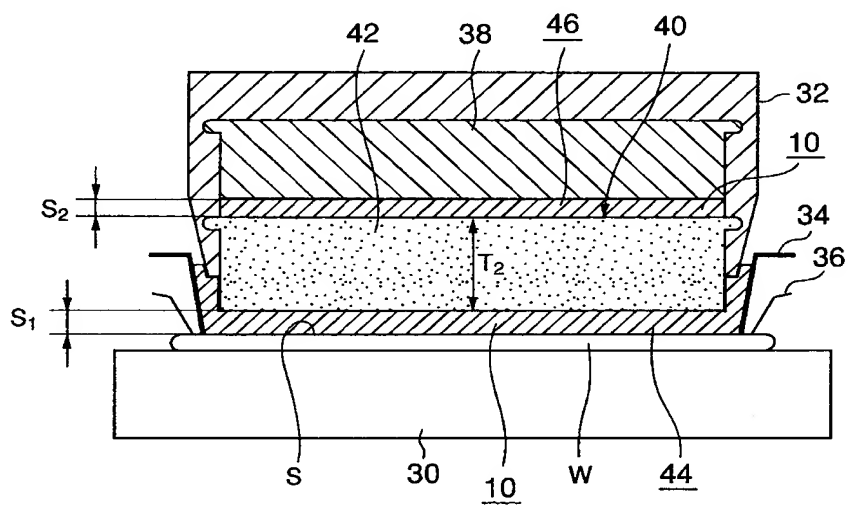
【符号の説明】

- 1 0, 7 0, 7 2 めっき液（電解液）
- 1 2, 5 0 めっき槽
- 1 4, 3 8, 5 2 陽極板
- 1 8, 3 4, 5 6 リップシール
- 2 0, 3 6, 5 8 接点
- 2 2, 4 0, 7 6 高抵抗構造体
- 2 4, 4 2 多孔質セラミックス板
- 2 6 電源
- 3 0 基板載せ台
- 3 2 保持具
- 4 4, 4 6, 6 4, 6 6, 7 0 めっき室
- 5 4 蓋体
- 6 0 a, 6 0 b 隔膜
- 6 2 a, 6 2 b メッシュ
- 6 8 高抵抗電解液室
- 7 4 高抵抗電解液

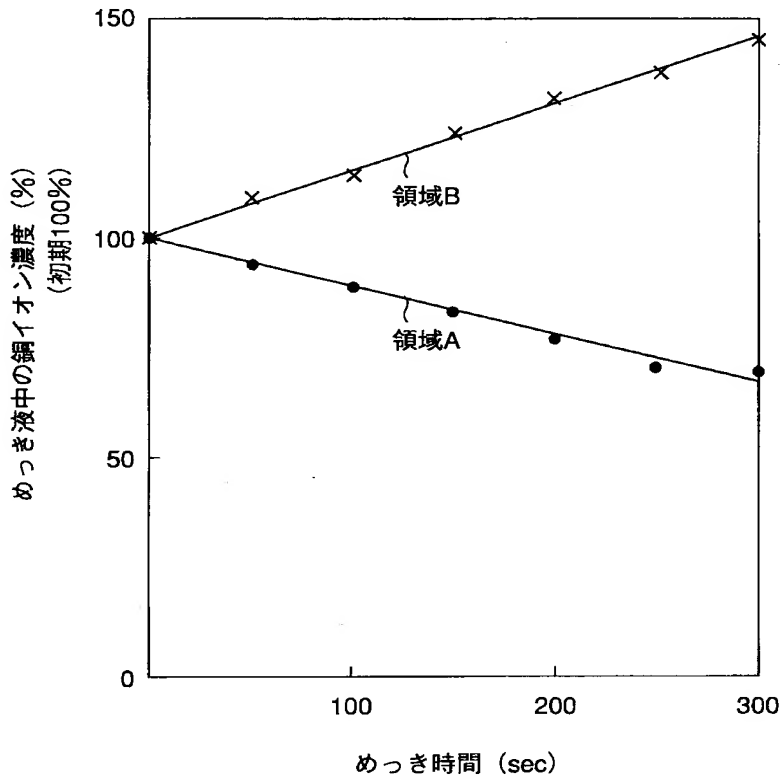
【図3】



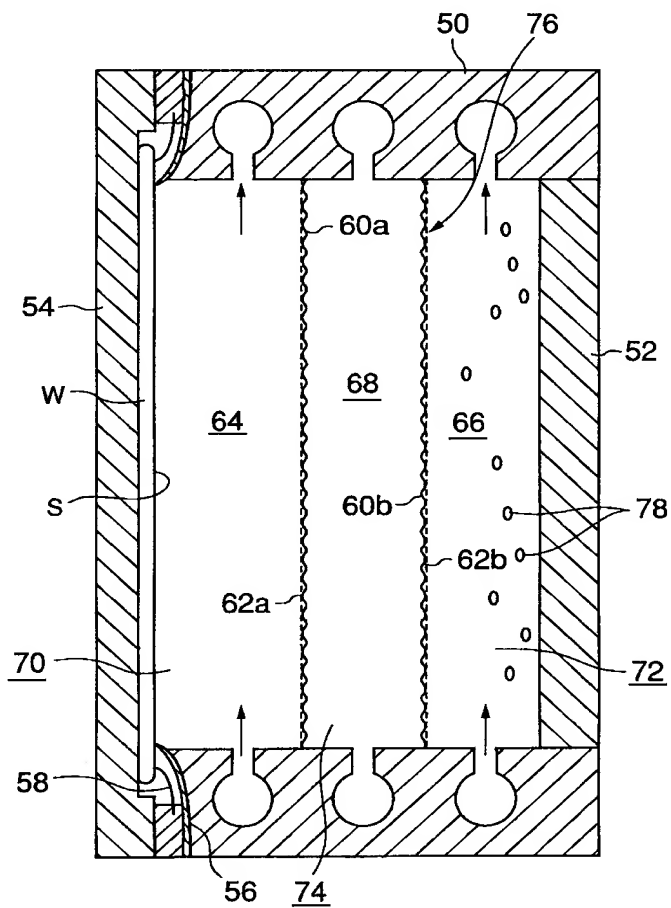
【圖 4】



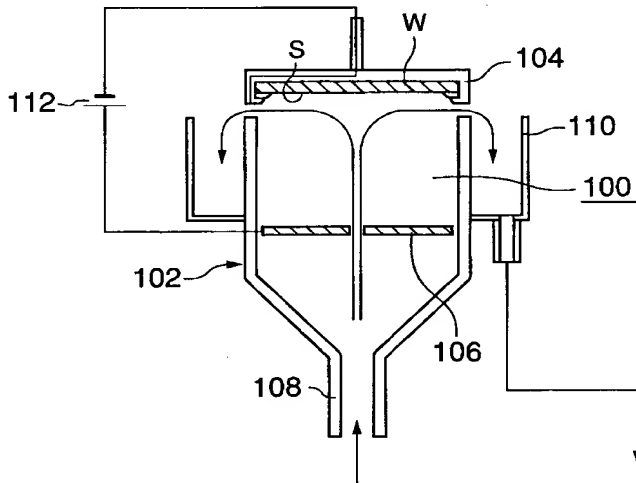
【図5】



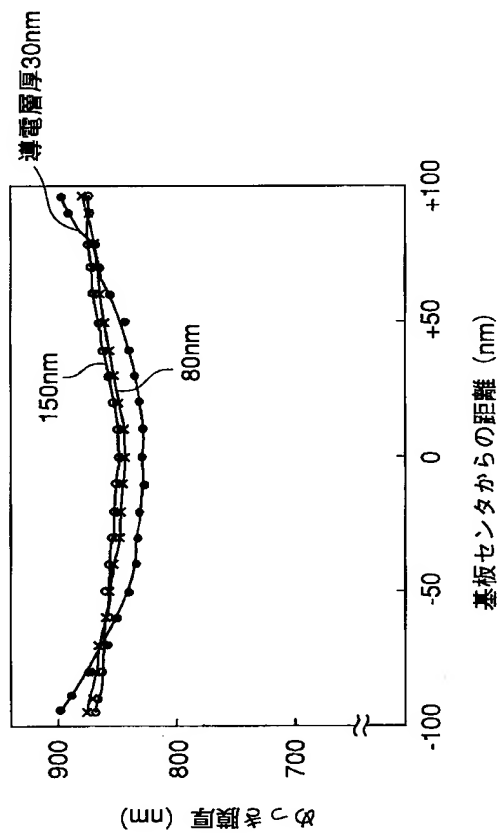
【図 6】



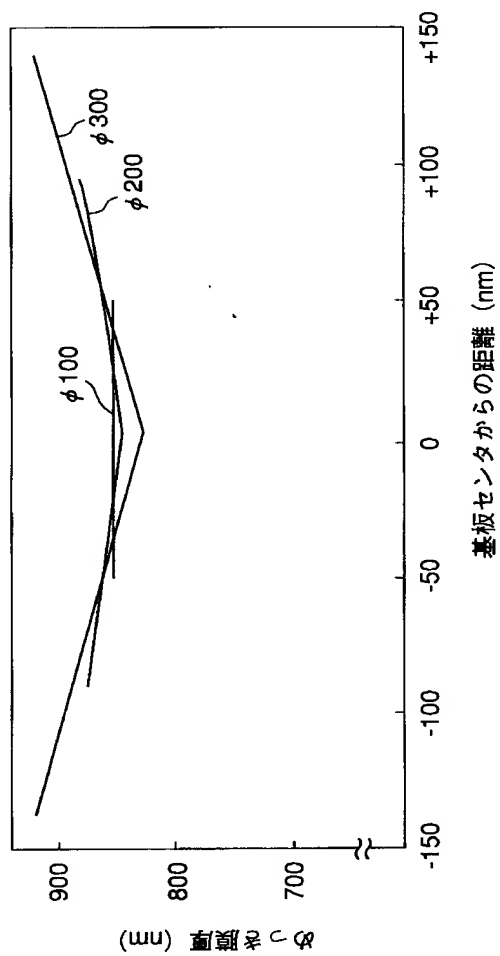
【図 7】



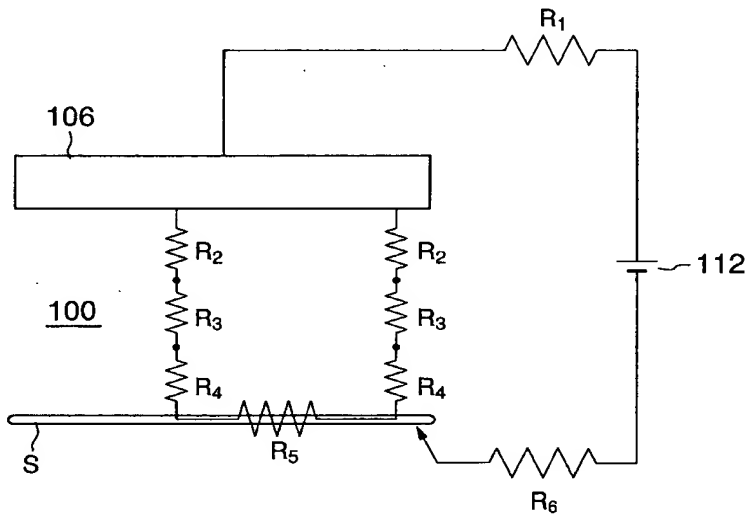
【図 8】



【図9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導電層の厚みや膜種、めっき液の電解質等を変更することなく、基板面内における均一な電解処理を行えるようにした電解処理装置及びその方法を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極の一方の電極との接点を持つ被処理基板Wと該被処理基板Wに対峙させた他方の電極14との間に満たした電解液10の少なくとも一部に、該電解液10の電気伝導率より小さい電気伝導率の高抵抗構造体22を設けて被処理基板表面Wの電解処理を行う。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 7 8]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市幸区堀川町 7 2 番地
氏 名	株式会社東芝

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000239]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区羽田旭町11番1号
氏 名	株式会社荏原製作所